

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03055758 A**

(43) Date of publication of application: 11 . 03 . 91

(51) Int. Cl

**H01M 4/32**  
**H01M 4/29**

(21) Application number: **01190330**

(22) Date of filing: **21 . 07 . 89**

(71) Applicant: **YUASA BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **EGUCHI YOSHIHIRO**  
**ONDA TOSHIYUKI**  
**YUFU HIROSHI**  
**YAMANE MITSUO**

**(54) NICKEL-ZINC STORAGE BATTERY AND  
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To realize an inexpensive storage battery having excellent discharge performance without requiring forming process of nickel electrode plate by conducting a determined processing to a paste nickel electrode containing cobalt monoxide having determined grain size and surface area.

**CONSTITUTION:** Cobalt monoxide has a grain size less than 5 $\mu$ m and the surface area of 50m<sup>2</sup>/g. For

example, This granulated cobalt monoxide is added to a spherical nickel hydroxide active material containing 5wt.% of cadmium hydroxide in the ratio of 10:1 by weight to form a paste nickel electrode plate. The nickel electrode plate is integrated as the cathode of a nickelzinc battery as it is not formed, and within 3 hours after the injection, charge formation is started. The electrolyte mainly contains potassium oxide having specific gravity 1.35, and the charging current is 0.05C to 0.5C.

**COPYRIGHT:** (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-55758

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>H 01 M 4/32  
4/29

識別記号

庁内整理番号

8222-5H  
8222-5H

⑭ 公開 平成3年(1991)3月11日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ニッケル亜鉛蓄電池及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-190330

⑰ 出 願 平1(1989)7月21日

⑱ 発 明 者	江 口	能 弘	大阪府高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑱ 発 明 者	温 田	敏 之	大阪府高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑱ 発 明 者	油 布	宏	大阪府高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑱ 発 明 者	山 根	三 男	大阪府高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑰ 出 願 人	湯浅電池株式会社		大阪府高槻市城西町6番6号	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ニッケル亜鉛蓄電池及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 径径が5 $\mu$ m以下で、表面積が50 $\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の一酸化コバルトを含有するペースト式ニッケル極を備えたニッケル亜鉛蓄電池。

2) 水酸化ニッケルを主成分とする活物質と添加剤に一酸化コバルトを使用するペースト式ニッケル極と亜鉛極とを組み合わせるニッケル亜鉛蓄電池の製造方法において、未化成のニッケル極と、亜鉛極とを組み合わせて注液した後、5時間以内に充電化成を開始することを特徴とするニッケル亜鉛蓄電池の製造方法。

3) 充電電圧が、0.08V以上、0.5V以下である請求項2記載のニッケル亜鉛蓄電池の製造方法。

4) 一酸化コバルトが、径が5 $\mu$ m以下で、表面積が50 $\text{cm}^2/\text{g}$ 以上である請求項2又は請求

項3記載のニッケル亜鉛蓄電池の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、可搬用、電気自動車用或いはステータ用などの電源として用いられるニッケル亜鉛二次電池に関し、特に電池の化成方法、及びそれに伴うニッケル極の改良に関するものである。

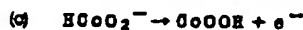
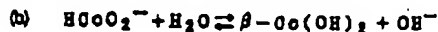
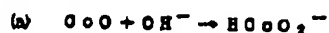
## 従来の技術とその問題点

現在使用されているペースト式ニッケル極は、ニッケル細線多孔体に水酸化ニッケルを主体とする活物質に、添加剤として一酸化コバルトをペースティング方により充填する方法で作られている。このペースト式ニッケル極は従来のレンジャー式のニッケル極と異なり、添加剤である $\text{CoO}$ を電解液中で溶解させた後、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ でニッケル細線集電体及び活物質の周りに再析出させ、充電により $\beta\text{-NiO}$ の導電性ネットワーク形成することによって、放電性能の優れた電極とす。ノコニズムから成るものである。

このペースト式ニッケル極をニッケル亜鉛電池に適用した場合、注液後のエージング時に、添加物である一酸化コバルトが溶解し、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ として再析出する時にコバルト錯イオンが亜鉛極の所々まで拡散して、亜鉛極に析出する。亜鉛極上にコバルトが析出すると、水素過電圧を低下させ、亜鉛極の自己放電性能に重大な影響を与える問題を生じる。このためペースト式ニッケル極をニッケル亜鉛電池に適用する場合、ニッケル極をあらかじめ個別に化成して一酸化コバルトを $\beta\text{-CoOOH}$ に変換してから電池に組み込む必要があった。また、極板での化成、水洗、プレス等の工程に於て汚物質の脱落や $\beta\text{-CoOOH}$ による導電性ネットワークの破壊が起こり、放電性能を低下させる等の欠点があった。

そこで、ペースト式ニッケル極を亜鉛極に組み合わせてニッケル亜鉛電池とする場合、ニッケル極の無化成が必要であるが、一酸化コバルトの導電性ネットワークの形成のためエージング工程は必要である。もし、エージング工程

を用いると、一酸化コバルトの溶解析出反応(Ⅱ)、(Ⅲ)が殆どできなくなり、導電性ネットワーク形成反応(Ⅳ)、(Ⅴ)が困難となり電池性能が得られない。



そこで、一酸化コバルトが溶解して亜鉛極の所まで拡散する前にエージングを終了し、充電化成する必要があるが、従来の一酸化コバルトでは粒径が大き過ぎ、また表面積が小さすぎるため溶解速度が遅く、充電する前に十分な溶解を実現する為にエージング時間を多くすると、亜鉛極にまでコバルト錯イオンが拡散してしまい欠点があった。また、コバルトが亜鉛極まで拡散する前に化成すると、電池性能が得られない欠点を持っていた。

#### 発明の目的

本発明は上記従来の問題点に鑑みなされたも

のであり、ニッケル極板の化成工程を必要とせず、放電性能の優れた、安価なニッケル亜鉛電池及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 発明の構成

本発明は、添加剤として粒径が $5\mu\text{m}$ 以下で、表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ の一酸化コバルトを用いるペースト式ニッケル極を使用したニッケル亜鉛電池及びその製造方法である。

#### 実施例

以下に本発明の詳細につき実施例で説明する。

第1図は粒径及び表面積の違う一酸化コバルトの、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 溶媒への溶解量と時間の関係を示す。

第1表はエージング時間と自己放電量の関係を示す。第1図から、粒径が小さいほど、又表面積が大きいほど溶解速度が速いことが解る。そこでこの溶解時間 エージング時間にすれば良いのだが、第1表よりエージング時間が3時間を超えると亜鉛極の自己放電性能に悪影響を

与えるので、3時間以内に化成充電を始められる一酸化コバルトが必要である。第1図から一酸化コバルトの使用可能範囲として粒径 $5\mu\text{m}$ 以下、表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが適正値となる。

また、亜鉛極の充電受け入れ性能に影響を与えない充電電流は $0.50$ である。よって、充電電流としては $0.50$ 以下が可能範囲となるが、充電電流が小さすぎると時間がかかり過ぎるため下限値として $0.050$ が適当であり、 $0.10$ 程度が最適である。

第 1 表

自己放電特性 (40℃、30日)

エージング時間(hr)	自己放電量(%)
0.5	2.4
1	2.5
2	2.5
3	2.6
6	4.8
7	7.4

量4のペースト式ニッケル極を作製し、図4と組み合わせたニッケル亜鉛電池を作成し電池性能を調査した。以下にその一例を示す。

水酸化カリウムを5重量多含有する球状水酸化ニッケル原料質に、粒径 $1\mu$ 、表面積 $75\text{ m}^2/\text{g}$ の一般化コバルトを重量比10:1の割合で添加したペースト式ニッケル極板をニッケル亜鉛電池の陽極として未化成のまま電池に組み入れる。組み立てられた電池は以下の構成よりなる。ペースト式ニッケル極板からなる陽極板、シート式亜鉛極板からなる陰極板、保液紙はセルロース系不溶物、セパレータは微孔ポリプロピレン膜及びセルロハンである。次に比重1.35の水酸化カリウムを主体とする電解液を陽極、陰極、セパレータ及び保液紙の90%を満たす液量を注液する。30分後に0.10の充電電流で1.2V充電を行った。

本発明による化成方法を行った電池Aと従来の方法により作った電池Bの性能を比較するために放電特性を調べた。第2図にその結果を示

した。放電電流は0.20である。

本発明による方法を用いた電池Aは従来の方法を用いた電池より放電時間が長かった。

#### 発明の効果

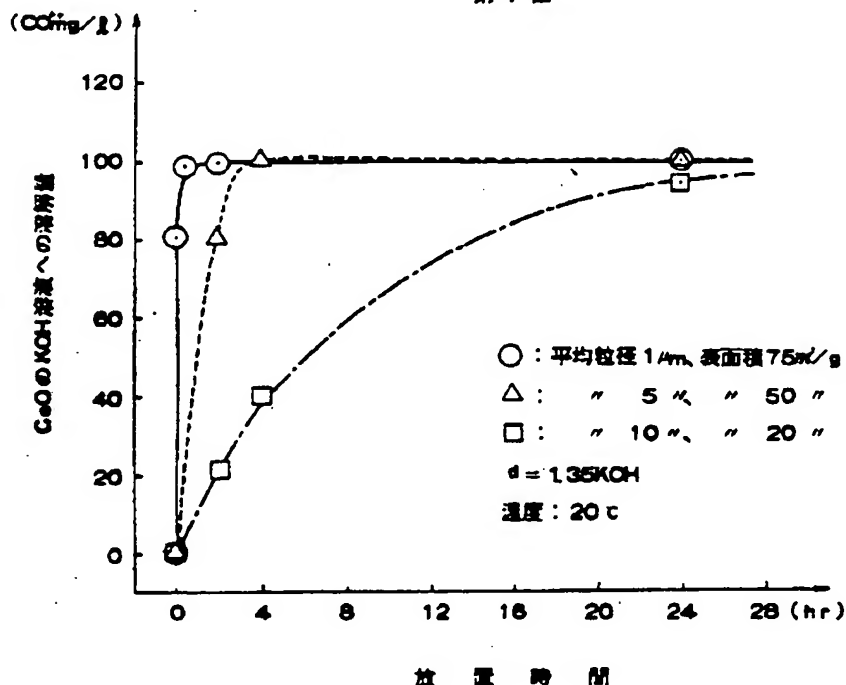
前述のごとく本発明は、ニッケル極板の化成工程を省略し、放電性能の優れた安価なニッケル亜鉛電池を提供することができ、その工業的価値はなほ大なるものである。

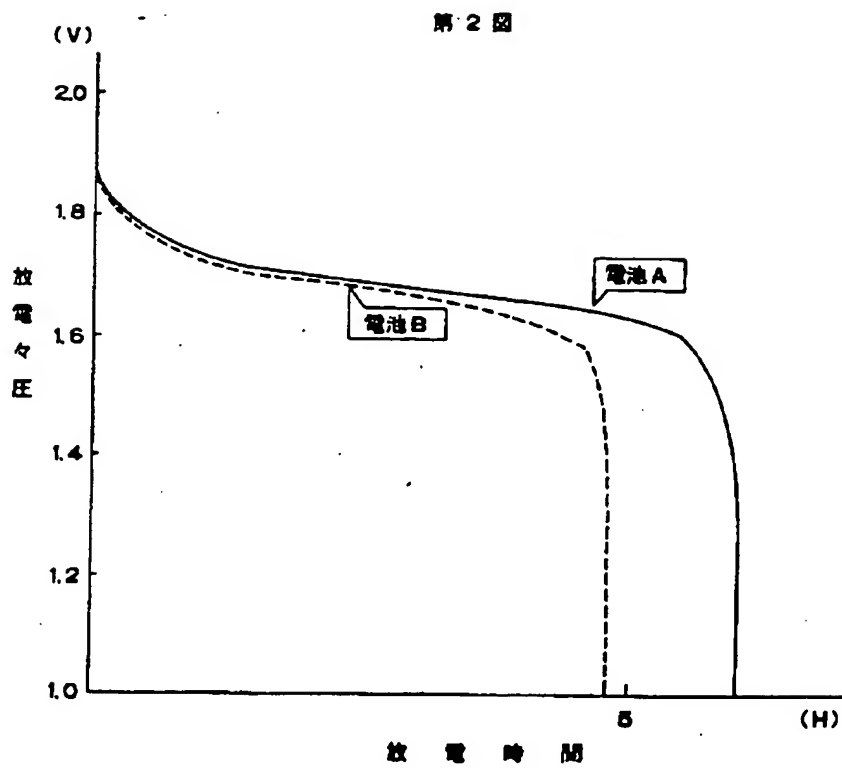
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は0.00のEOD溶液への溶解量と放置時間との関係図、第2図は本発明電池と従来の電池の放電電圧と放電時間との関係図である。

出願人 湯浅電池株式会社

第1図





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】平成8年(1996)10月11日

【公開番号】特開平3-55758  
 【公開日】平成3年(1991)3月11日  
 【年通号数】公開特許公報3-558  
 【出願番号】特願平1-190330  
 【国際特許分類第6版】

H01M 4/32  
 4/29

【F I】

H01M 4/32 8520-4K  
 4/29 8520-4K

手続補正書

平成 7 年 6 月 22 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許第190330号

2. 発明の名称

ニッケル亜鉛蓄電池及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 558

電話 (0726) 78-5847

住所 大阪府高槻市城西町6番6号

名称 株式会社 ユアテ コーポレーション

代表者 橋 本 幸 久

4. 補正命令の日付

平成 年 月 日

5. 補正により増加する請求項の数

0

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲

7. 補正の内容

「1) 粒径が $6\mu\text{m}$ 以下で、表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の一酸化コバルトを含有するペースト式ニッケル極と亜鉛極とを組み合わせたニッケル亜鉛蓄電池。  
 2) 水酸化ニッケルを主成分とする電解質と添加剤に一酸化コバルトを使用するペースト式ニッケル極と亜鉛極とを組み合わせたニッケル亜鉛蓄電池の製造方法において、未充成のニッケル極と、亜鉛極とを組み合わせては成した後、一酸化コバルトが担持し、コバルト錯イオンによって亜鉛極の自己放電が促進される形

に充電化を開始することを特徴とするニッケル亜鉛蓄電池の製造方法。

3) 一酸化コバルトが、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下で、表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、この一酸化コバルトを使用したニッケル極と亜鉛極とを組み合わせては成した後、1時間以内に充電化を開始することを特徴とする請求項2記載のニッケル亜鉛蓄電池の製造方法。

4) 充電化時の充電電流が $0.05\text{C}$ 以上、 $0.5\text{C}$ 以下である請求項2又は請求項3記載のニッケル亜鉛蓄電池の製造方法。」